

На правах рукописи

АМИНОВА Роза Мухаметовна

НЕЭМПИРИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ В ИССЛЕДОВАНИИ
МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ, СПЕКТРАЛЬНЫХ
ПАРАМЕТРОВ ЯМР И ИХ СВЯЗИ С ЭЛЕКТРОННЫМ
И ПРОСТРАНСТВЕННЫМ СТРОЕНИЕМ МОЛЕКУЛ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

02. 00. 03 – органическая химия

02. 00. 04 – физическая химия

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Казань – 1990

Работа выполнена в научно-исследовательской лаборатории Изучения структуры органических соединений химического факультета Казанского государственного университета им. В.И.Ульянова-Ленина.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
МИНКИН В.И.
доктор химических наук, профессор
УСТЫНСКИЙ Ю.А.
доктор химических наук, профессор
НАУМОВ В.А.

Ведущая организация: Институт катализа СО АН СССР,
г. Новосибирск

Защита диссертации состоится " 29 " ноября 1990г.
в 14 часов на заседании специализированного совета
Д 053.29.03 по защите диссертаций на соискание ученой степе-
ни доктора химических наук при Казанском государственном
университете (420008, Казань - 8, ул.Ленина, 18).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке
КГУ.

Автореферат разослан " 16 " октября 1990 года.

Ученый секретарь специализированного

Совета, доктор химических наук

Н.А.Полежаева

Полежаева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса высокого разрешения является одним из наиболее информативных современных методов исследования строения вещества и находит самое широкое применение в различных областях физических и физико-химических исследований. Особенно велико значение спектроскопии ЯМР для органической и элементоорганической химии. Метод ЯМР позволяет наблюдать весьма тонкие эффекты, которые характеризуют отклик молекулярной системы на возмущение её магнитным полем и проявляются в изменении величин магнитнорезонансных параметров - химических сдвигов (ХС) и констант спин-спинового взаимодействия (КССВ). Эти параметры чрезвычайно чувствительны к любым изменениям электронного распределения вблизи магнитных ядер, обусловленным особенностями как электронного, так и пространственного строения молекулы.

Использование квантовомеханических представлений для описания и понимания процессов, происходящих в веществе при наличии внешних полей, развитие на их основе методов теоретического анализа спектральных параметров ЯМР, проведение надежных квантовохимических расчетов электронного распределения и магнитных свойств молекул с привлечением современных быстродействующих электронно-вычислительных машин - все это служит основой аргументированной интерпретации экспериментальных данных ЯМР и может быть связующим звеном в цепи эксперимент-свойство-структура. Исследование взаимосвязи электронного и пространственного строения молекул с их магнитными свойствами представляет и самостоятельный интерес, поскольку является важнейшей частью современной структурной химии. При этом квантовохимические расчеты являются теоретической основой для проведения независимых от ЯМР эксперимента и дополняющих его количественных оценок фундаментальных магнитных характеристик молекул и молекулярных фрагментов.

К началу настоящего исследования (1969 г.) из методов вычисления электронной структуры молекул доступными в плане реализации их на отечественных ЭВМ были расширенный метод Хюккеля и позже метод полного пренебрежения дифференциальным

перекрытием. В области расчетов протонных химических сдвигов наиболее употребительными были полуэмпирические методы с использованием упрощенных вариантов теории возмущений, а также приближенные эмпирические схемы, основанные на учете магнитно-анизотропных эффектов и влияния электрических полей, создаваемых полярными группами в молекуле. Применяемые подходы были несовершенны как в плане качества волновых функций, так и с точки зрения самих методов расчета магнитных характеристик. До сих пор информация о протонных химических сдвигах составляет основу конформационного анализа органических и элементоорганических соединений. В связи с этим первоочередной представлялась разработка методов вычисления констант протонного магнитного экранирования σ и магнитной восприимчивости χ как молекулы в целом, так и отдельных её фрагментов и апробация их на малых молекулах и связях. Актуальной и перспективной с точки зрения применения к большим молекулам являлась разработка пофрагментных подходов к анализу спектральных параметров ЯМР и их взаимосвязи с пространственным строением, а также расчеты инкрементов протонных химических сдвигов в модельных структурах и диаграмм линий магнитного изокранирования в окрестности связей и неподеленных электронных пар (НЭП) с целью их дальнейшего практического использования при анализе спектров.

Не менее актуальным было проведение систематических расчетов и выявление тенденций изменения параметров ЯМР в зависимости от природы гетероатомов, типа заместителя и его ориентации в шестичленных гетероциклах, которые лежат в основе всего конформационного анализа. Это представлялось необходимым при построении методологической основы для приложений методов квантовой химии к изучению пространственного строения гетероциклов большего и меньшего размера.

Цель и задачи исследования. Основная цель данного исследования заключалась в разработке и применении для изучения магнитных свойств и пространственного строения гетероциклических соединений фрагментарно-неэмпирического модельного подхода, в основе которого лежит более строгий неэмпирический расчет волновых функций и магнитных характеристик молекулярных фрагментов (в частности, связей и НЭП). В

соответствии с этой целью в работе поставлены и решены следующие задачи:

- развитие вариационных методов для вычисления магнитной восприимчивости и магнитного экранирования, а также метода градиентно-инвариантных атомных орбиталей (ГИАО) на основе неэмпирических расчетов волновых функций малых молекул и аппроксимации атомных орбиталей функциями гауссова типа;
- разработка разного рода пофрагментных подходов для описания магнитных свойств и тенденций их изменения в многоатомных молекулах в зависимости от типа заместителя и его ориентации, базирующихся на неэмпирических расчетах волновых функций локализованных молекулярных орбиталей (ЛМО) и модельных фрагментов произвольной симметрии;
- расчеты магнитных характеристик (магнитной восприимчивости и диаграмм линий изокранирования) различных молекулярных фрагментов и молекул органических соединений и изучение их взаимосвязи с электронным и пространственным строением;
- выявление закономерностей в изменении магнитного экранирования, обусловленного нелокальными вкладами связей и модельных фрагментов с целью использования этих данных в конформационном анализе гетероциклических соединений;
- установление пространственного строения ряда пяти-, шести- и семичленных гетероциклов на основе квантовохимических расчетов и теоретической интерпретации спектральных данных ЯМР.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ Казанского государственного университета, являющихся частью работ, предусмотренных Координационным планом АН СССР по проблеме 2.1.1 "Строение молекул и кристаллов", номера государственной регистрации 76041760 за 1970-1980 г.г., 81009021 за 1981-1985 г.г., 01.86.0106144 за 1986-1990 г.г.

Научная новизна и практическая значимость. Разработаны оригинальные методики вычисления констант протонного магнитного экранирования, основанные на использовании градиентно-инвариантных атомных орбиталей в рамках метода самосогласованного поля (ССП) МО ЛКАО и аппроксимации атомных орбиталей гауссовыми функциями. Продемонстрирована эффективность пред-

лагаемых подходов при использовании неэмпирических волновых функций для вычисления химических сдвигов протонов в малых молекулах.

Впервые предложено использовать локализованные молекулярные орбитали для систематических расчетов протонных химических сдвигов. Рассчитаны и построены диаграммы линий магнитного экранирования в окрестности ряда связей и НЭП, позволяющие установить общие закономерности изменений магнитного экранирования протонов в зависимости от ориентации заместителей. Рассчитанные диаграммы линий магнитного экранирования представляют самостоятельный интерес как графическое выражение одной из фундаментальных магнитных характеристик и могут быть полезными для предсказания пространственного строения различных соединений.

Впервые развит общий подход для определения относительных химических сдвигов протонов в больших молекулах, основанный на сочетании данных ЯМР эксперимента и неэмпирических расчетов электронного распределения в модельных фрагментах молекулы и их вкладов в экранирование протонов. Показана эффективность предложенных подходов для установления предпочтительной ориентации заместителей в насыщенных гетероциклических соединениях.

На основе разработанных подходов и моделей впервые систематически изучены закономерности изменений параметров спектров ЯМР в зависимости от влияния различных связей, природы заместителей, факторов пространственного строения насыщенных шестичленных гетероциклических соединений с атомами С, N, O, S, P, семичленных 1,3,2-диоксигетероциклов, пятичленных фосфорсодержащих гетероциклов - 2-замещенных 2-оксо-1,2-оксафосфолан-3-олов и некоторых циклических окса- и оксатиафосфоранов, ацилизоцианатов и родственных кумуленовых систем.

Впервые выполнены неэмпирические расчеты электронного строения и энергии конформеров большинства рассмотренных в работе молекулярных систем и выявлены факторы, стабилизирующие тот или иной конформер.

Полученные результаты существенно дополняют современные

представления об электронном строении и магнитных свойствах изученных типов соединений. Разработанные квантовохимические подходы и рекомендации нашли практическое воплощение в разработке алгоритмов, реализации вычислительных программ, использовании полученных количественных данных об инкрементах химических сдвигов при изучении спектров ЯМР и пространственного строения сложных соединений в ряде научных центров (КГУ, КГМИ, КХТИ, ИОФХ КФ АН СССР, Днепропетр. ИИТ и т.п.).

Результаты настоящего исследования вошли в учебное пособие (Ю.Ю.Самитов. Стереоспецифичность констант ядерного спин-спинового взаимодействия и конформационный анализ. Изд. Каз.унив-та, 1990 г.) и обсуждаются в ряде отечественных и зарубежных обзоров и монографий: Парамагнитный резонанс (Ю.Ю.Самитов, 1971), Химия гетероциклических соединений (Ю.Ю.Самитов, 1978), Журнал структурной химии (П.В.Счастнев, А.А.Черемисин, 1982), Современные проблемы квантовой химии (Т.К.Ребане, 1986), Теор. и эксперим. химия (М.И.Володичева, Т.К.Ребане, 1985), Nuclear magnetic resonance (R.Ditchfield, 1976; C.J.Jameson, 1985; G.E.Hawkes, 1985), Canad.J.Chem. (S.Vauthier, S.Odiot, F.Tonnard, 1982), Progress of NMR Spectroscopy (D.G.Gore-nstein, 1983), Journal of American Chemical Society (M.Schindler, W.Kutzelnigg, 1983), Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in stereochemical analysis (W.G. Bentrude, Setzer W.N., 1987) и др. Результаты работы используются при чтении лекций в курсе "Квантовая химия".

Апробация работы. Основные результаты исследований докладывались и обсуждались на Международных симпозиумах и конгрессах (Таллинн (СССР) - 1973, 1978, 1987; Будапешт (Венгрия) - 1987; Кобе (Япония) - 1987; Новосибирск (СССР) - 1987; Кroatия (Югославия) - 1988), Всесоюзных конференциях и школах (Казань - 1971, 1980, 1984, 1985, 1986, 1990; Кишинев - 1975; Баку-Сумгаит - 1976; Ташкент - 1979; Вильнюс - 1979, 1982, 1989; Рига - 1979, 1984; Алма-Ата - 1980; Волгоград - 1980; Москва - 1981; Ленинград - 1982, 1985; Иваново - 1984, 1985; Красноярск - 1974; Одесса - 1973, 1984; Орджоникидзе - 1986; Черноголовка - 1987; Ростов-на-Дону - 1988, 1989; Иркутск - 1989) и итоговых конференциях Казанского университета (1975, 1979, 1985, 1986, 1988, 1990).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 50 статей и 29 тезисов докладов в отечественных и зарубежных изданиях.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов, приложения и списка литературы, изложена на 415 страницах машинописного текста, содержит 86 таблиц и 52 рисунка. Список литературы составляет 580 наименований.

Во введении уделено внимание описанию этапов развития теории и методов квантовохимического изучения ядерного магнитного экранирования σ и магнитной восприимчивости χ , позволяющему оценить место и значимость исследований автора среди других работ в этой области науки. В главе I дается описание предлагаемых методов расчета σ и χ , их апробация и применение для вычисления указанных свойств ряда малых молекул. Глава 2 посвящена расчетам диамагнитной восприимчивости и диаграмм линий магнитного изоэкранирования различных связей и НЭП и на основе этих данных – вычислениям χ и σ молекул в рамках аддитивной схемы. В главе 3 рассчитанные диаграммы применяются для изучения диамагнитных свойств шести- и семичленных гетероциклов. Для этих же целей предложен метод модельных молекулярных фрагментов. Данные по расчету химических сдвигов и конформационного строения сопоставляются с результатами вычисления неэмпирическими методами электронного распределения и энергий отдельных конформеров. В главе 4 изложены результаты расчетов протонных химических сдвигов, электронного и пространственного строения шестичленных и пятичленных фосфорсодержащих гетероциклов. В главе 5 дан анализ химических сдвигов ядер ^{13}C и их связи с электронным строением в ацилизоцианатах и родственных кумуленовых системах. В приложение вынесены таблицы интегралов, параметры ГФ, описание программы расчета χ и σ .

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

I. ДИАМАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАЛЫХ МОЛЕКУЛ

Наиболее последовательный современный подход к вычислению магнитных свойств – это применение связанной хартри-фоковской теории возмущений (СХФ), в которой уравнения

Хартри-Фока-Рутана решаются с учетом возмущения молекулярной системы магнитным полем. Анализ современных методов расчета магнитных свойств приводит к убеждению, что несмотря на совершенствование СХФ схем расчеты многоатомных молекул даже средних размеров требуют разработки иных подходов, достаточно корректных, но менее трудоемких и легче реализуемых на практике. В диссертации показано, что перспективным в этом плане является развитие вариационных методов в сочетании с неэмпирическими расчетами волновых функций молекул в отсутствие магнитного поля.

Для магнитной восприимчивости молекул нами разработана программа вычисления в рамках вариационного метода с использованием двух типов (трех- и четырехчленной) поправочной функции от координат электрона в сочетании с неэмпирическими волновыми функциями невозмущенного состояния молекулярной системы.

Одну из основных трудностей при вычислении магнитных характеристик представляет расчет интегралов от операторов, соответствующих различного рода магнитным взаимодействиям и зависящих, в частности, от r^{-3} . Применение вариационных методов ведет к увеличению числа интегралов в результате минимизации соответствующих функционалов, зависящих от поправочных функций. Трудности расчета многоцентровых интегралов нами обойдены благодаря аппроксимации атомных орбиталей (АО) гауссовыми функциями. Нами вычислены и табулированы многочисленные интегралы, необходимые для расчетов магнитных свойств, дан критический анализ возможных ошибок.

Расчеты магнитной восприимчивости, проведенные нами для большого ряда двухатомных и некоторых малых молекул (H_2O , NH_3 , H_2S , PH_3 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6), сравнение с данными Карплуса-Колкера показывают, что вклады обменных членов в вариационной теории возмущений в большинстве случаев малы. В Табл. I приведены некоторые результаты вычисления χ молекул с использованием неэмпирических волновых функций, рассчитанных в базисе STO-3G. Они сравниваются с данными СХФ расчетов с использованием очень больших базисных наборов (Хелер, Личка; Лаззеретти, Занаси) и в рамках метода IGLO (Шиндлер, Кутцельнигт) и показывают сопоставимость результатов и согласие с

экспериментом.

Таблица I. Значения магнитной восприимчивости молекул, рассчитанные вариационным методом с неэмпирическими волновыми функциями в базисе STO-3G (-10^{-6} см³ моль⁻¹)

Молекула	Рассчитанные значения			Экспериментальные данные
	Данная работа	IGLO	СХФ	
H ₂	3,84	4,04		3,98; 3,86
NF	8,26	10,38	10,83	10,3; 8,6
NH ₃	15,82	17,36	17,33	16,5
CH ₄	18,59	19,05	19,89	17,4; 18,7
C ₂ H ₄	32,33	-	29,13	-
C ₂ H ₆	38,90	-	37,90	-
H ₂ S	23,06	-	25,64	25,52
PH ₃	26,74	-	27,36	26,24

Для вычисления констант протонного магнитного экранирования разработана методика, основанная на введении в однодетерминантную ССН МО ЛКАО волновую функцию ГИАО вида

$$\psi_{\nu}^H = \exp\left(-\frac{ie}{2\hbar c} [\vec{H} \times \vec{R}_{\nu}] \cdot \vec{r}_{\nu}\right) \psi_{\nu} \quad (I)$$

и разложении атомных орбиталей по гауссовым функциям. В (I) \vec{R}_{ν} — радиус-вектор от произвольного начала к ядру ν , вблизи которого локализована атомная орбиталь в отсутствие магнитного поля — ψ_{ν} . Показано, что описание возмущенного магнитным полем H состояния молекулы с помощью (I) достаточно корректно при рассмотрении магнитного экранирования протонов. Нами проведены вычисления σ протонов для ряда двухатомных и малых молекул как с полуэмпирическими, так и с неэмпирическими волновыми функциями. Результаты неэмпирических расчетов приведены в Табл.2.

В результатах, представленных в Табл.2, в самой волновой функции уже учтены те изменения в электронном распределении

Таблица 2. Результаты расчета констант протонного магнитного экранирования в молекулах с неэмпирическими волновыми функциями в базисе STO-6G, в м.д.

Молекула	σ_H^d (Автор)	σ_H^p (Автор)	σ_H (Автор)	σ_H Хелер, Личка а)	σ_H Дичфилд б)	Относит. CH ₄ (Автор)	Эксперимент
I	2	3	4	5	6	7	8
CH ₄	88,47	56,29	32,18	31,39	32,73	0	0
C ₂ H ₂	99,28	67,75	31,53	29,85	31,48	-0,65	-1,35
C ₂ H ₄	110,35	77,09 в) 83,47 г)	33,26 в) 26,88 г)	25,42	27,12	-5,29	-5,18
C ₂ H ₆	155,38	125,33	30,05	30,63	32,38	-2,13	-0,75
NH ₃	97,11	64,91	32,20	31,41	33,59	0,02	0,05
H ₂ O	102,51	73,10	29,41	30,13	32,79	-2,57	-0,60
HCN	99,46	69,72	29,74	-	29,78	-2,44	-2,83

а) СХФ расчеты высшей точности

б) СХФ с использованием ГИАО в базисе 4-31 G

в) результаты получены путем описания возмущенного состояния с помощью (I)

г) расчеты проведены с дополнительным учетом условий поверхности в МО \mathcal{A} -типа

молекулы, которые обусловлены наличием полярных групп и связей и их влиянием "через пространство" и "через связь". Для конформационного анализа молекул органических соединений эффективными оказываются методы расчета химических сдвигов, в которых σ разделяются на локальные и нелокальные вклады. Среди нелокальных вкладов важными являются вклады электрических полей, создаваемых отдельными полярными группами в молекуле. В рамках вариационного метода разработана методология теоретического описания влияния на σ электрического поля, и по полученным формулам проведены вычисления линейной вариации константы экранирования под влиянием электрического поля в связях C-H. При этом возмущенная волновая функция представляется в виде, учитывающем поляризацию электронного облака под влиянием магнитного поля \vec{H} , магнитного момента ядра $\vec{\mu}$ и внешнего электрического поля \vec{E}

$$\psi = \psi_0 (1 + f_{\alpha} \mu_{\alpha}) (1 + g_{\alpha} H_{\alpha}) (1 + \xi_{\alpha} E_{\alpha})$$

Концепция влияния электрических полей на σ помогает решать задачи и в случае экранирования ядер ^{13}C . На примере N,N-диалкиламидов и ацилизоцианатов продемонстрировано, что рассмотрение влияния электрического поля избыточных зарядов на соседних атомах позволяет объяснить относительные изменения экранирования ядер ^{13}C .

ДИАМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ.

ДИАГРАММЫ ЛИНИЙ МАГНИТНОГО ИЗОЭКРАНИРОВАНИЯ

При применении спектроскопии ЯМР для решения задач установления пространственного строения многоатомных молекул важно уметь рассчитывать тенденции в изменениях химических сдвигов, обусловленных нелокальными вкладами в экранирование от связей, неподеленных электронных пар (НЭП) и функциональных групп. Отсюда вытекает целесообразность развития аддитивных подходов, основанных на более строгих неэмпирических расчетах таких вкладов в величины σ и χ и апробированных на расчетах магнитных характеристик малых молекул. Нами разработана методология вычисления нелокальных вкладов в химические сдвиги протонов, основанная на использовании двухэлектронных волновых функций, а также локализованных молекулярных

орбиталей (ЛМО), преобразованных из неэмпирических волновых функций молекулы с применением критериев локализации Бойса и Магнаско-Перико. Расчеты проводили как вариационным методом, так и методом ГИАО с применением гауссовых функций. В рамках вариационного метода изучена зависимость рассчитанных значений χ и σ от числа членов в поправочной функции и показана достаточность использования для одинарных связей двухчленной функции. Расчет компонент χ и σ связей C-C, C-H, C-N, N-H и анализ полученных данных в целом свидетельствует о переносимости значений χ локализованных насыщенных связей в пределах изученных классов соединений и, как следствие, о правомерности использования аддитивной схемы для расчета значений χ в больших молекулах. Это можно видеть из сравнения с экспериментальными данными, приведенными в Табл.3.

Вклады в величину магнитного экранирования более чувствительны к влиянию окружения, чем значения χ , однако разброс значений σ не превышает 10% при переходе от одной молекулы к другой. Проведенный анализ зависимости результатов от выбора начала отсчета магнитного векторного потенциала показывает также большую чувствительность величины σ , чем χ .

На примере молекул H_2O_2 , PH_3 , $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ специально изучен вопрос о влиянии качества волновой функции и точности геометрических параметров на магнитные характеристики связей O-O, O-H, P-C.

Расчеты экранирования протонов в молекулах PH_3 , $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, $\text{P}(\text{O})(\text{CH}_3)_3$ и $\text{P}(\text{S})(\text{CH}_3)_3$ с использованием канонических МО и локализованных МО показали полное совпадение результатов, с одной стороны, а с другой - позволили оценить вклады в величину σ отдельных связей и НЭП атома фосфора. Максимальный вклад в экранирование протона вносит связь, которой принадлежит протон: 22.2 м.д. в $\text{P}(\text{CH}_3)_3$; 23.24 в $\text{P}(\text{O})(\text{CH}_3)_3$; 23.31 в $\text{P}(\text{S})(\text{CH}_3)_3$; 22.46 в PH_3 . Таким образом связи P-S, P=O оказывают одинаковое влияние на электронную структуру самой связи C-H. Вклады в σ от НЭП атомов S и O заметно отличаются.

Таблица 3. Значения магнитной восприимчивости молекул, рассчитанные в рамках аддитивной схемы ($-10^{-6} \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$)

Молекула	Рассчитанные значения		Экспериментальные данные
	χ_a	χ_b	
Метан	15,4	16,4	$17,4 \pm 0,8$
Этан	27,15	27,95	$26,8 \pm 0,8$
Пропан	37,81	39,44	40,5
н-Гексан	72,95	74	74,6
2-Метил-гексан	84,46	85,52	86,24
2,2-Диметил-пентан	84,46	85,52	86,97
н-Октан	95,98	97,04	96,63
трет-Бутил-циклогексан	115,16	115,20	115,09
н-Гексадекан	188,11	189,20	187,63

а) Величины χ получены на основе данных о χ связей С-С, С-Н, рассчитанных вариационным методом с двухчленной поправочной функцией.

б) Величины χ получены на основе данных о χ связей С-С, С-Н, рассчитанных методом варьирования векторного потенциала (Т.К.Ребане, Р.И.Шарибджанов).

С целью практического применения в конформационном анализе нами рассчитаны более 30 диаграмм линий магнитного экранирования связей С-Н, С-С, С-О, С-Н, N-H, O-O, O-H, P-O, P-S, НЭП атомов азота, кислорода, фосфора. Некоторые из диаграмм приведены на рис. 1-4. Прослеживаются определенные закономерности в изменении магнитного экранирования протонов под влиянием соседних и удаленных связей и НЭП: разэкранирующее влияние вблизи более электроотрицательного атома кислорода в связи С-О по сравнению с влиянием атома азота в связи С-Н; усиление экранирующего влияния связи на протон

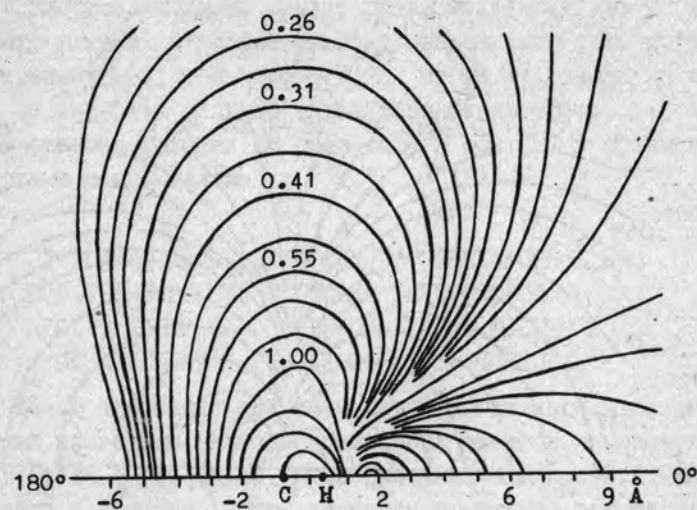


Рис.1 Диаграмма линий изоэкранирования связи С - Н в алканах

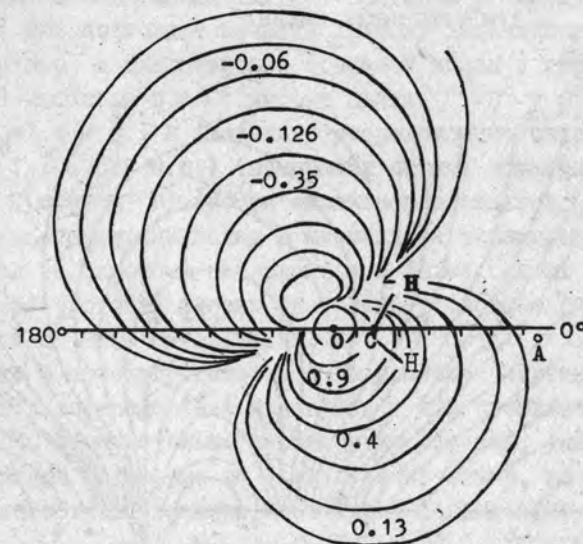


Рис.2 Диаграмма линий изоэкранирования в окрестности НЭП в формальдегиде

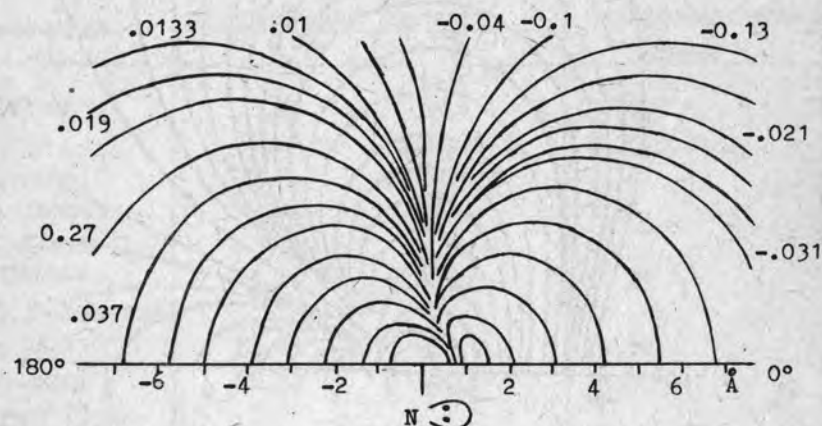


Рис.3 Диаграмма линий изоэкранирования НЭП азота в алифатических аминах

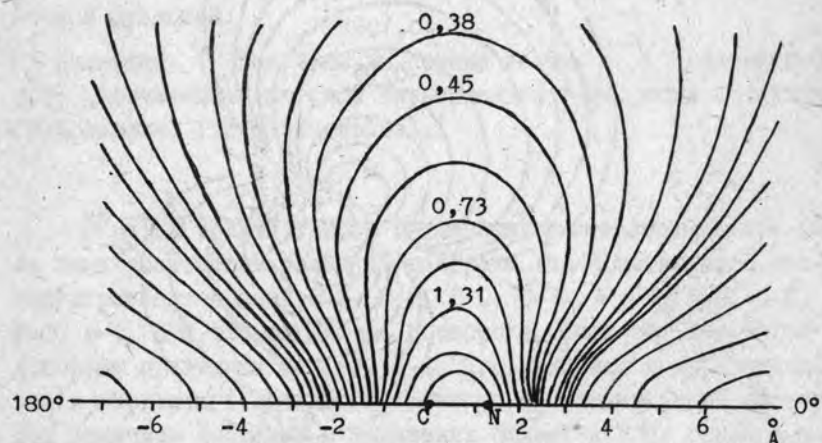


Рис. 4 Диаграмма линий изоэкранирования связи C - N в алифатических аминах

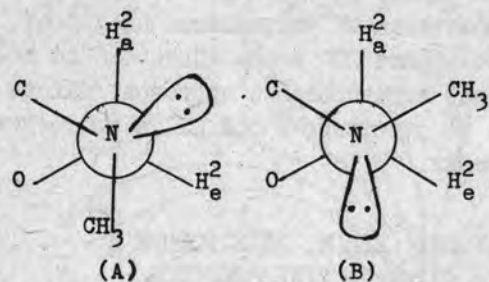
по мере укорочения длины связи; разэкранирующий эффект в областях, близких к положительному направлению осей всех рассмотренных НЭП; транс-эффект НЭП атома кислорода на величину δ - более сильное экранирование протонов, находящихся в транс-положении по отношению к оси НЭП в сравнении с протонами в цис-положении.

ПРОТОННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ, ЭЛЕКТРОННОЕ И ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ, АЗОТ-, КИСЛОРОД-, СЕРУСОДЕРЖАЩИХ ШЕСТИ- И СЕМИЧЛЕННЫХ 1,3,2-ДИОКСАГЕТЕРОЦИКЛОВ

С целью апробации диаграмм линий магнитного изоэкранирования проведены расчеты химических сдвигов в молекулах метана, этана, метиламина, циклогексана, бицикло[2.2.1]гептанолов и показано, что диаграммы правильно передают абсолютные значения магнитного экранирования в малых молекулах и такие тонкие отличия, как разницу в экранировании аксиальных (а) и экваториальных (е) протонов в циклических соединениях. Они позволяют выявить природу химического сдвига. Например, в циклогексане основной вклад в разность ХС (а) и (е) протонов при C^I вносят связи C^2-C^3 и C^5-C^6 ($\Delta\delta = \delta_e - \delta_a = 1.4$ м.д.) и аксиально расположенные связи C^3-H и C^5-H ($\Delta\delta = 0.6$ м.д.) (нумерация атомов приведена в Табл. 4). При этом (а) протон экранирован сильнее, чем (е) протон. Максимальный вклад в аномальное экранирование (когда сигнал (а) протона наблюдается в более слабых полях, чем сигнал (е) протона) вносят аксиально расположенные связи C^2-H и C^6-H ($\Delta\delta = -1.1$ м.д.).

Введение в молекулу гетероатомов изменяет картину электронного распределения в молекуле, и это проявляется в величинах ХС нередко самым неожиданным образом. Диаграммы изоэкранирования позволяют не только качественно, но и количественно объяснить экспериментально наблюдаемые тенденции.

По данным ЯМР эксперимента в производных N-метил-тетрагидро-1,3-оксазинов сигнал протона H_a^2 в изомере (В)



сдвинут в сильные поля почти на 1 м.д. по сравнению с изомером (А). Согласно проведенным оценкам в результате процесса инверсии на азоте при переходе от (А) к (В) вклад группы

$\text{N}-\text{CH}_3$ в увеличение магнитного экранирования протона H_a^2 составляет 0.5 м.д., а вклад НЭП азота в разность ХС протонов H_a и H_e равен 0.37 м.д. Обсуждены ХС в N-метилпиперидинах и хинолизидине, природа аномальных ХС протонов в положении 5 в 1,3-диоксане. В отличие от ранее существующих представлений наши данные показали, что главный вклад в аномальные химические сдвиги вносят НЭП атомов кислорода, которые в большей степени разэкранируют аксиальный протон и лишь незначительно экранируют экваториальный.

Наряду с анализом вкладов в ХС в рамках представлений о локализованных МО нами предложена методика расчетов нелокальных вкладов в химические сдвиги протонов, основанная на выделении модельных фрагментов в молекуле, влияние которых вносит наиболее существенный вклад в разность ХС в рассматриваемых конформерах. Такой структурный элемент не осевой симметрии можно рассматривать как гипотетическую молекулу, у которой сохраняются геометрические параметры и валентное состояние атомов исходной молекулы. При этом отсчет ХС целесообразно проводить относительно экспериментальных значений ХС протонов индикаторной группы реперной молекулы.

На основе вычисления электронного строения модельных молекул с разными заместителями и с разной их ориентацией в положении 2 рассчитаны и табулированы сдвиговые инкременты, обусловленные влиянием гетероциклической части молекулы в шестичленных гетероциклах. С помощью этих данных оценены ХС в производных циклогексана, 1,3-диоксана, 1,3-оксазина, 1,3-дитиана, сульфитов с заместителями $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}-\text{CH}_3$, $\text{S}=\text{O}$ во втором положении. Показано, что тенденции в изменении ХС

геминальных протонов и их относительные разности согласуются с экспериментальными данными. Некоторые результаты приведены в Табл. 4. Для выяснения влияния изменения геометрических параметров (длин связей, валентных и двугранных углов) на магнитное экранирование нами изучена устойчивость результатов в зависимости от варьирования длин связей в модельных фрагментах молекул 1,3-диоксана и сульфита, проведены расчеты ХС протонов с варьированием геометрии в молекулах метана, 2-метил-1,3-дитиана. В частности, на Рис. 5 и 6 приведены результаты расчетов вкладов в магнитное экранирование геминальных протонов в положении 4,6 и 5 в зависимости от изменения углов CSC и SCS в 2-метил-1,3-дитиане.

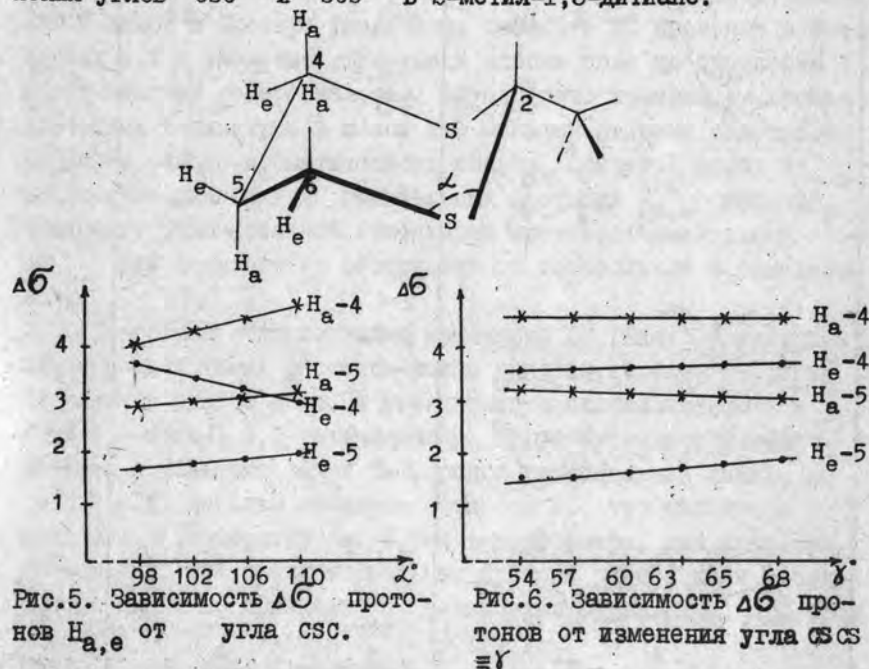


Рис. 5. Зависимость $\Delta\delta$ протонов H_a, e от угла CSC .

Рис. 6. Зависимость $\Delta\delta$ протонов от изменения угла $\text{SCS} \equiv \gamma$.

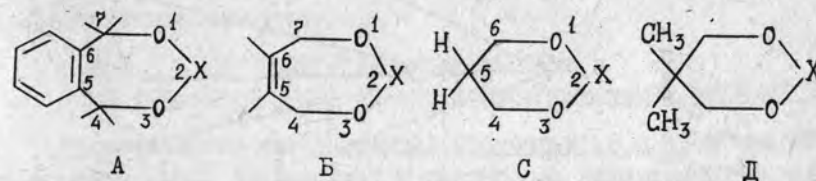
Графики иллюстрируют возможность инверсии ХС в разных ситуациях и показывают, что ХС протонов в положении 4,6 более чувствительны к изменению угла у атома серы, чем у атома в положении 2.

На основании разработанных методов проведены вычисления ХС и дан сравнительный анализ ХС метиленовых протонов в по-

Таблица 4. Разность химических сдвигов $\Delta\delta = \delta_e - \delta_a$ аксиальных и экваториальных протонов в гетероциклах (в м.д.)

молекула	ядро	$\Delta\delta$ выч	$\Delta\delta$ эксп
	H-4,6	0,54	0,52
	H-4,6	0,65	0,31
	H-4,6	1,40	0,34
	H-5	-0,42	-0,72
	H-4,6	0,41	0,34
	H-5	-1,01	-0,72
	H-4	0,13	0,18
	H-6	0,44	0,42
	H-5	-1,01	-0,41
	H-4	0,10	0,23
	H-6	0,40	0,52
	H-5	-0,90	-0,87
	H-4,6	-1,04	-1,05
	H-5	-0,74	-0,86
	H-4,6	-0,50	-
	H-4,7(син)	-2,18	-1,20
	H-4,7(анти)	-1,27	-0,30

ложениях 4,7 в производных семичленных 1,3,2-диоксатетероциклов и их шестичленных гетероаналогах.



С помощью расчетов установлено, что для кресловидной конформации семичленного 5,6-бенз-2-оксо-1,3,2-диоксатетероцикла наблюдаемое в спектре увеличение разности ХС протонов в положениях 4,7 и смещение сигналов в слабые поля по сравнению с шестичленными гетероаналогами обусловлено изменением геометрических параметров в целом и в меньшей степени связано с влиянием самого ароматического кольца. Основной вклад в увеличение разности ХС геминальных протонов $H_{a,e}^4$ вносит изменение относительной ориентации противостоящей связи C^6-C^7 при переходе от шестичленного гетероцикла к семичленному.

Диаграмма относительных изменений ХС (Рис. 7) указывает, что в рамках таких расчетов можно описать и общее смещение сигналов в слабые поля, и увеличение неэквивалентности в ряду 5,6-бенз-1,3,2-гетероциклов. В 1,4-бутендиолсульфите расчеты показывают такой же порядок расположения линий, но на 0,2 м.д. меньшую неэквивалентность ХС, что находится в согласии с экспериментом. В твист-конформере, как показали вычисления, оба псевдоаксиальных протона расположены в более слабых полях по сравнению с псевдоэкваториальными, при этом $\delta(H_a^{син}) > \delta(H_a^{анти}) > \delta(H_e^{анти}) > \delta(H_e^{син})$.

В дополнение к теоретическому анализу спектральных параметров ЯМР нами проведены неэмпирические расчеты электронного строения молекул шести- и семичленных гетероциклов и всех рассмотренных модельных молекул производных циклогексана, 1,3-диоксана, тетрагидро-1,3-оксазина, пиперидина, сульфитов с аксиальной и экваториальной ориентацией заместителей у атомов N и S, соответственно. Для всех изучен-

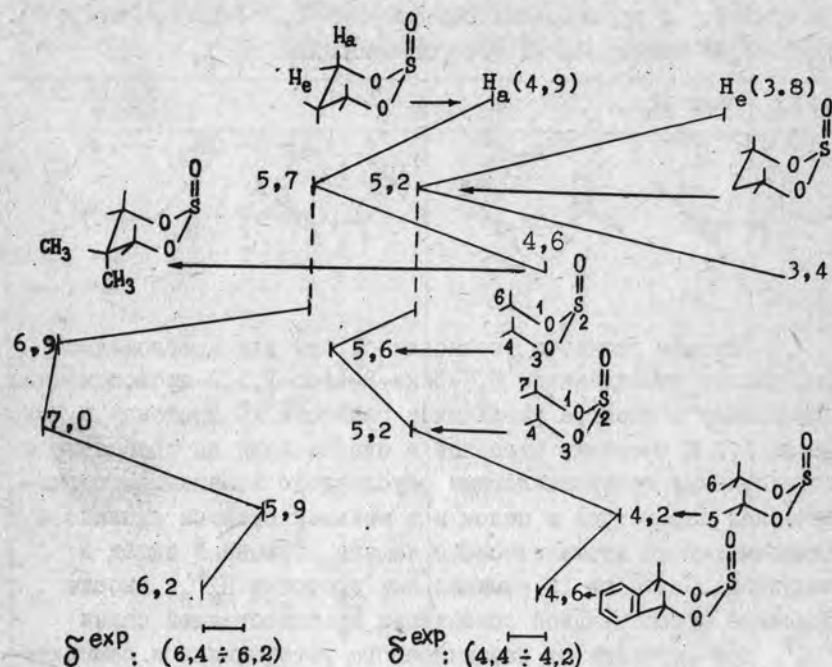


Рис. 7. Рассчитанные значения относительных изменений химических сдвигов, обусловленных влиянием отдельных структурных элементов в молекулах шести-, семичленных сульфитов.

ных классов соединений результаты расчетов в базе ST0-36 предсказывают более стабильный конформер в согласии с экспериментальными данными. Проведен анализ вкладов в полную энергию молекулы энергий электронного и ядерного отталкивания. Установлено, что традиционные представления о механизмах стабилизации конформеров, учитывающие только электронные взаимодействия, не охватывают всех аспектов проблемы. Например, в изученных шестичленных гетероциклах учет энергии только электронных взаимодействий указывает всегда на предпочтительность а-конформера. Перевес в пользу е-конформера происходит в результате учета энергии ядерного

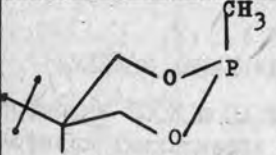
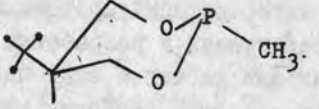
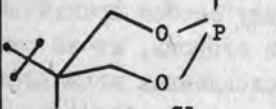
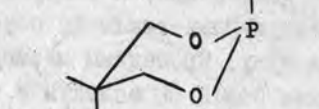
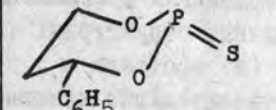
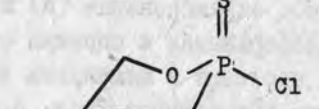
отталкивания. Появление в цикле гетероатома с НЭП сразу уменьшает "ядерное превосходство" по сравнению с электронными эффектами и создает предпосылки для установления (а)-ориентации заместителя.

ЯМР СПЕКТРАЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ И КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ МОЛЕКУЛ

Теоретическая интерпретация протонных ХС и КССВ в фосфорсодержащих (ФОС) соединениях и разработка эффективных квантовохимических моделей для расчетов этих параметров представляют значительный интерес, с одной стороны, ввиду особой практической значимости этих соединений, а с другой стороны, из-за разнообразия внутримолекулярных влияний, обусловленных введением атома фосфора в молекулу. Проведены неэмпирические расчеты электронного строения более 50 молекул и модельных фрагментов ФОС. Вычислены и табулированы вклады различных структурных элементов в магнитное экранирование (а) и (е) протонов в 1,3,2-диокса(тия)фосфоринанах и оценены относительные изменения ХС геминальных протонов в молекулах этих соединений. Некоторые результаты приведены в Табл. 5.

Из анализа теоретических данных о сдвиговых инкрементах выявляются определенные закономерности влияния окружения у атома фосфора на магнитное экранирование протонов. Например, замена Р-Н на Р-СН₃ в соединениях с Р^{III} и Р^{IУ} увеличивает экранирование протонов в положениях 4,6 в конформерах с (а)-ориентацией Н или СН₃; введение атома С₂ вместо Н в соединениях с Р^{III} и Р^{IУ} уменьшает экранирующий эффект в конформерах с (а) атомом Н или С₂; появление фосфорильного кислорода вместо НЭП фосфора приводит лишь к некоторому уменьшению экранирующего влияния. В отличие от диоксанов и дитианов замена внутрциклических атомов О на атомы S увеличивает экранирующий эффект на протоны в положении 4,6. В 2-хлор-производных 1,3,2-диокса(тия)фосфоринанов в случае аксиально расположенной связи Р-С₂ наблюдается уменьшение экранирующего влияния на протоны Н_{а,е}^{4,6} в ряду соединений с С₂(НЭП) > С₂(Р=О) > С₂(Р=С).

Таблица 5. Вычисленные и экспериментальные значения разности химических сдвигов $\Delta\delta = \delta_e - \delta_a$ аксиальных и экваториальных протонов в положении 4,6 (в м.д.)

Молекула	$\Delta\delta_{\text{выч}}$	$\Delta\delta_{\text{эксп}}$
	-0,06	-0,06
	-0,74	-
	-0,26	-0,31
	-0,45	-0,73
	-0,77	-0,30
	~0	-

Для соединений с P^{IV} расчеты энергии различных конформеров, проведенные с вариацией геометрических параметров у атома фосфора, показывают сильную зависимость энергий от величин валентных углов у атома P^{IV} . В стабилизации конформеров, как и в упомянутых выше классических гетероциклах, большую роль играет энергия ядерных взаимодействий.

Во всех соединениях с P^{III} в качестве преобладающих стабилизирующих факторов являются электронные взаимодействия. При этом расчеты энергий геометрических изомеров молекул и модельных структур, включающих гетероатомы, приводят к одинаковым предсказаниям более стабильного конформера. Проведен анализ энергетически значимых видов электронных взаимодей-

ствий. Установлено, что так же, как в производных пиперидинов и 1,3-оксазинов стабилизирующим является взаимодействие между антиперипланарно расположенными связями у атома фосфора и у соседних атомов кислорода. Взаимодействие НЭП атома фосфора и антиперипланарно направленных связей у соседних гетероатомов вносит в энергию стабилизации больший вклад, чем взаимодействие подобным образом ориентированных НЭП атомов фосфора и кислорода.

Наряду с шестичленными циклическими ФОС изучена стереохимия пятичленных циклических ФОС - 2-замещенных-2-оксо-1,2-оксафосфолан-3-олов, которые имеют два хиральных центра и могут существовать в виде диастереомерных пар. С целью более глубокого анализа и корректной интерпретации химических сдвигов при установлении конформаций пятичленного цикла нами проведены расчеты вкладов локализованных МО в химические сдвиги протонов для ряда модельных структур молекул с учетом заместителей в цикле. Путем сопоставления экспериментальных и рассчитанных значений ХС и с привлечением данных о КССВ установлены наиболее вероятные конформации в цис- и транс- изомерах.

В другом классе изученных пятичленных ФОС - циклических окса- и оксатиафосфоранах рассчитаны энергии и заселенности на атомах и связях в модельных тригонально-бипирамидальных (ТБП) структурах, которые могут возникать в процессе псевдо-вращения. Особенностью таких структур является неэквивалентность аксиальных и экваториальных связей у центрального пентакоординированного атома фосфора, что приводит к неэквивалентности в спектрах ЯМР одинаковых по химическому составу функциональных групп в (а)- и (е)-положениях ТБП остова. Для объяснения тенденций, характеризующих относительные изменения ХС (а) и (е) метоксильных протонов, использована концепция, основанная на учете влияния электрических полей, создаваемых избыточными зарядами на соседних атомах кислорода.

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ И ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ АЦИЛИЗОЦИАНАТОВ

На примере ацилизоцианатов с общей формулой $R-C(O)N=C=O$, весьма реакционноспособных органических соединений, с применением методов, описанных в главе I, проведен анализ связи химических сдвигов ядер ^{13}C с параметрами электронной структуры. Проведены неэмпирические расчеты электронного строения цис-, транс-изомеров молекул ацетил-, трифторацетилизацианатов и родственных кумуленовых систем: $H_2C=C=CH_2$, $H_2C=C=O$, $O=C=O$, $S=C=S$, $CH_3N=C=S$, $CH_3N=C=O$. Сделан последовательный анализ данных о химических сдвигах и их связи с электронной плотностью на атомах углерода в группах $N=C=X$ ($X = O, S$) и $C=O$ в арил-, алкил- и ацилизоцианатах. Замечена низкая чувствительность значений ХС ядер ^{13}C группы $N=C=O$ к природе заместителей. В гетерокумуленах с двумя гетероатомами (изоцианаты, изотиоцианаты, двуокись углерода) наблюдается необычный сдвиг в область сильных полей (121–131 м.д.) сигнала центрального атома углерода по сравнению с ХС в алленах и гетерокумуленах с одним гетероатомом (кетены, 190 – 213 м.д.). Наблюдаемые тенденции изменений ХС ядер ^{13}C объяснены влиянием электрического поля избыточных зарядов, сосредоточенных на соседних с центральным атомом углерода гетероатомах. Согласно оценкам, проведенным с использованием данных *ab initio* расчетов об электронном распределении, установлено, что под действием электрического поля избыточного заряда на атоме кислорода в $H_2C=C=O$ сигнал центрального атома углерода в этой молекуле должен сдвинуться в сильные поля по сравнению с сигналом в аллене на 20 м.д., что согласуется с экспериментом.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

I. Разработана методика расчета констант протонного магнитного экранирования, основанная на введении в однодетерминантную волновую функцию градиентно-инвариантных атомных орбиталей и разложении атомных орбиталей по гауссовым функциям. Проведены аналитические вычисления большого ряда многоцентровых интегралов в теории ядерного магнитного

экранирования и магнитной восприимчивости. Предложенная методика и программы расчетов с полуэмпирическими и неэмпирическими функциями апробированы на вычислениях магнитного экранирования протонов ряда двухатомных и малых молекул. Установлено, что применение метода ГИАО для построения волновой функции в магнитном поле в сочетании с последовательным учетом всех необходимых молекулярных интегралов дает очень хорошие результаты для величины протонного магнитного экранирования, когда невозмущенная магнитным полем молекулярная орбиталь не обладает ярко выраженными узловыми поверхностями. Эти результаты согласуются с экспериментом и успешно конкурируют по точности с данными чрезвычайно трудоемких расчетов в рамках связанной теории возмущений самосогласованного поля. Достоинством подхода является слабая зависимость результатов от размеров базиса.

2. Разлит общий подход для количественных оценок относительных изменений химических сдвигов в зависимости от пространственного расположения функциональных групп в молекуле, основанный на выделении модельных фрагментов молекулы с последующим неэмпирическим расчетом волновой функции и вклада данного структурного элемента в магнитное экранирование удаленного протона. Показано, что метод позволяет предсказывать относительные тенденции в изменении химических сдвигов, важные для конформационного анализа. При этом в качестве точки отсчета химического сдвига могут служить данные ЯМР эксперимента реперного соединения.

3. Разработан пофрагментный подход к описанию протонного магнитного экранирования, базирующийся на расчете линий изоэкранирования связей и неподеленных электронных пар и аддитивном учете нелокальных вкладов в магнитное экранирование протона. Показана эффективность применения для этой цели двухэлектронных волновых функций и локализованных молекулярных орбиталей, преобразованных из канонических МО, вычисленных неэмпирическими методами. Рассчитаны и построены диаграммы линий магнитного изоэкранирования связей C–H, C–C, C–N, N–H, C–O, O–O, O–N, P–C, P–O, а также неподеленных электронных пар азота, кислорода, фосфора. Проведен анализ зависимости экранирующего влияния в окрестности связей и НЭП

от точности волновой функции невозмущенного состояния молекулы, вида поправочной функции, выбора начала отсчета векторного потенциала магнитного поля. Разработанный подход надежно описывает широкий набор экспериментальных данных — относительные химические сдвиги протонов в циклогексане, бицикло-[2.2.1]-гептанолах, производных 1,3-оксазина, пиперидина, шести- и семичленных сульфитов.

4. В рамках вариационного метода разработан формализм теоретического описания влияния электрического поля на константы ядерного магнитного экранирования. По выведенным формулам проведены расчеты линейной вариации константы экранирования под влиянием электрического поля в связях C-H. Показано, что результаты можно использовать для интерпретации химических сдвигов ядер ^{13}C .

5. Разработана программа вычисления магнитной восприимчивости молекул в рамках вариационного метода в сочетании с неэмпирическими волновыми функциями. Проведены расчеты магнитной восприимчивости ряда малых молекул. Установлено, что при соответствующем подборе поправочных функций, учитывающих влияние магнитного поля, результаты адекватны эксперименту и сопоставимы с данными расчетов в рамках связанной самосогласованной теории возмущений.

6. Показана применимость аддитивной схемы расчета магнитной восприимчивости молекул на основе неэмпирических вычислений вкладов локализованных молекулярных орбиталей связей и неподеленных электронных пар в рамках вариационного метода в базисе гауссовых функций. Установлено, что рассчитанные значения магнитной восприимчивости в меньшей степени зависят от метода расчета волновой функции основного состояния, чем величины констант протонного магнитного экранирования. В рамках такого подхода рассчитана магнитная восприимчивость ряда углеводородов.

7. Проведены расчеты неэмпирическим методом электронного строения и энергий более 100 различных конформеров шестичленных гетероциклов и соответствующих модельных структур (производных пиперидина, 1,3-оксазина, 1,3-диоксана, 1,3-дитиана, шести- и семичленных циклических суль-

фитов, 1,3,2- и 1,3,5-дигетерофосфоринанов). Результаты расчетов предсказывают более стабильный конформер в соответствии с экспериментом. Анализ факторов, играющих преобладающую роль в стабилизации конформеров с аксиальной или экваториальной ориентацией заместителя позволил установить важную роль не только электронных, но и ядерных взаимодействий.

8. Установлена связь между магнитными характеристиками и пространственной структурой молекул. Выявлена важность для конформационного анализа органических соединений нелокальных вкладов в магнитное экранирование протонов и необходимость их количественных оценок при интерпретации спектральных параметров ЯМР. Рассчитаны инкременты нелокальных вкладов в протонные химические сдвиги модельных структур с заместителями разной природы и ориентации в производных циклогексана, 1,3-диоксана, 1,3-дитиана, 1,3-оксазина, пропандиолсульфита, 1,3,2-диокса(тия)фосфоринанов. Установлены и объяснены закономерности изменения химических сдвигов в зависимости от природы и ориентации заместителей. Показано, что использование этих данных в сочетании с ЯМР экспериментом позволяет успешно предсказывать относительные тенденции в изменениях химических сдвигов и конформационное строение молекул шести- и семичленных гетероциклов.

9. На основании разработанных теоретических подходов и данных ЯМР эксперимента изучено пространственное строение пятичленных 2-замещенных-2-оксо-1,2-оксафосфолан-3-олов и циклических окса-, оксатиафосфоранов и установлены корреляции с электронным распределением.

10. Неэмпирическими методами изучены электронное и пространственное строение ацилизоцианатов и родственных куmulеновых систем. Проведен теоретический анализ и сделаны оценки химических сдвигов ядер ^{13}C в этих соединениях. Показано, что сдвиг в сильные поля сигнала центрального атома углерода можно объяснить эффектом электрического поля избыточных зарядов на соседних гетероатомах.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Аминова Р.М. Вариационный метод расчета линейного по электрическому полю эффекта на величину константы ядерного магнитного экранирования // Теорет. и экспер. химия. - 1969. - Т.5, № 2. - С.264-267.
2. Аминова Р.М., Губайдуллина Р.З. Неэмпирический расчет линейной вариации в электрическом поле константы магнитного экранирования протона в связях C-H // Журн. структ. химии. - 1969. - Т.10, №2. - С.253-258.
3. Аминова Р.М., Губайдуллина Р.З. О химическом сдвиге, обусловленном влиянием неподеленной пары электронов кислорода // Теорет. и экспер. химия. - 1970. - Т.6, №4. - С.538-543.
4. Аминова Р.М., Морозова И.Д., Зябликова Т.А. Изучение протонных химических сдвигов и зарядового распределения в производных ароматических карбоновых кислот // Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1969. - №8. - С.1709-1713.
5. Аминова Р.М., Самитов Ю.Ю., Губайдуллина Р.З. О роли неподеленных пар электронов в спектрах ЯМР высокого разрешения // Сб. "Параманитный резонанс" (1944-1969), часть III. - Казань, 1971. - С.111-114.
6. Аминова Р.М., Самитов Ю.Ю. К вопросу о влиянии ориентации неподеленных пар атомов O и N на спин-спин константу $^2J_{NH}$ // Материалы Всесоюз. конф. по исследованию органических соединений физическими методами. - Казань, 1971. - С.151-152.
7. Аминова Р.М., Ляст И.П., Усманова З.М. Привлечение гауссовых функций для расчета констант магнитного экранирования протонов в связях C-H // ДАН СССР. - 1973. - Т.210, №3. - С.623-625.
8. Aminova R.M., Ljast I.Ts. The use of gaussian functions in ab initio calculation of ^{13}C magnetic shielding constants // XIth European Congress on Molecular Spectroscopy/ Abstracts: Tallinn. - USSR. - 1973. - P.143.
9. Aminova R.M., Morosova I.D., Zoroatscaya H.I. On the calculation of chemical shifts and spin-spin coupling constants for some phosphorus molecules // XIth European Congress Spectroscopy / Abstracts: Tallinn. USSR. - 1973. - P.150.
10. Аминова Р.М., Самитов Ю.Ю. МО ЛКАО расчет зависимости констант спин-спинового взаимодействия 1J , 2J , 3J от ориентации неподеленных электронных пар атомов азота и кислорода // Журн. структ. химии. - 1974. - Т.15, №4. - С.607-616.
11. Сафиуллин Р.К., Аминова Р.М., Самитов Ю.Ю. МО ЛКАО расчет констант спин-спинового взаимодействия 1J , 2J и 3J в молекуле CH_3PH_2 // Журн. структ. химии. - 1974. - Т.15, №5. - С.907-910.
12. Сафиуллин Р.К., Аминова Р.М., Самитов Ю.Ю. Стереохимия фосфорорганических соединений. У.МО ЛКАО расчет констант спин-спинового взаимодействия в молекулах $(CH_3)_3PO$, $(CH_3)_2P(O)OH$, CH_3POCl_2 , H_3PO_4 , CH_3PH_2 и $(CH_3)_3P$ // Журн. структ. химии. - 1975. - Т.16, №1. - С.42-48.
13. Аминова Р.М. К расчету химических сдвигов в спектро-скопии ЯМР высокого разрешения // Сб. Спектроскопия и её применение, Красноярск. - 1974. - С.121.
14. Сафиуллин Р.К., Самитов Ю.Ю., Аминова Р.М. Оценка спин-дипольного и орбитального вкладов в спин-спинное взаимодействие с участием ядра изотопа ^{31}P // Теорет. и экспер. химия. - 1974. - Т.10, №6. - С.828-829.

15. Аминова Р.М. К расчету констант ядерного магнитного экранирования методом МО ЛКАО с применением гауссовых функций // Докл. АН СССР. - 1974. - Т.219, №3. - С.625-628.

16. Сафиуллин Р.К., Самитов Ю.Ю., Аминова Р.М. Стереоспецифичность констант спин-спинового взаимодействия $^2J_{PH}$, $^3J_{PH}$, $^3J_{PH}$ и $^3J_{PH}$ согласно МО ЛКАО расчету // Применение конформационного анализа в синтезе новых органических веществ: Материалы респ. конф. по динамической стереохимии и конформационному анализу. - Одесса, 1975. - С.16-22.

17. Племенков В.В., Бредихин А.А., Аминова Р.М. Молекулярные орбитали и конформации соединений ряда норкарена-3 // Докл. АН СССР. - 1976. - Т.231, №4. - С.893-896.

18. Сафиуллин Р.К., Самитов Ю.Ю., Аминова Р.М. Спин-дипольный и орбитальный вклад в КССВ в фосфорорганических соединениях. Относительная роль различных механизмов, обуславливающих спин-спинное взаимодействие ядер // Сб. аспирантских работ по физике. - Казань: Изд. КТУ, 1974. - С.175.

19. Бердников Е.А., Аминова Р.М. Использование метода МОХ для предсказания полярографического поведения некоторых сульфохлоридов // Докл. АН СССР. - 1973. - Т.209, №3. - С.607-609.

20. Аминова Р.М., Зороатская Е.И. Вычисление постоянных магнитного экранирования методом МО ЛКАО с использованием разложения по гауссовым функциям // Квантовая химия: Тез. докл. VI Всесоюз. совещ. - Казань, 1975. - С.7.

21. Аминова Р.М., Исламов Р.Г., Самитов Ю.Ю. Расчет электронного строения и магнитных свойств производных фосфиноксидов // Квантовая химия: Тез. докл. VI Всесоюз. совещ. - Казань, 1975. - С.А-8.

22. Аминова Р.М. Вычисление постоянных ядерного магнитного экранирования в молекулах расширенным методом Хюккеля с разложением по гауссовым функциям // Теорет. и экспер. химия. - 1976. - Т.12, №5. - С.688-693.

23. Арбузов Б.А., Мусина А.А., Аминова Р.М., Аганов А.В., Полежаева Н.А., Самитов Ю.Ю. О связи параметров ЯМР 1H и ^{31}P и электронного распределения в некоторых циклических окса-и оксифосфоранах // Докл. АН СССР. - 1976. - Т.228, №4. - С.865-868.

24. Аминова Р.М., Исламов Р.Г., Ляст И.П., Мусина А.А. Расчет констант протонного магнитного экранирования в молекулах, содержащих атом фосфора // Журн. структ. химии. - 1979. - Т.20, №1. - С.175-178.

25. Садыкова А.Ю., Аминова Р.М. Расчет магнитных свойств молекул вариационным методом с применением гауссовых функций // Журн. структ. химии. - 1980. - Т.21, №2. - С.26-31.

26. Садыкова А.Ю., Аминова Р.М. К расчету интегралов вида $\int \psi_a^2 \psi_b^2 \psi_c^2 \psi_d^2 \psi_e^2 \psi_f^2 \psi_g^2 \psi_h^2 \psi_i^2 \psi_j^2 \psi_k^2 \psi_l^2 \psi_m^2 \psi_n^2 \psi_o^2 \psi_p^2 \psi_q^2 \psi_r^2 \psi_s^2 \psi_t^2 \psi_u^2 \psi_v^2 \psi_w^2 \psi_x^2 \psi_y^2 \psi_z^2$ в теории ядерного магнитного экранирования. - Казань, 1977. - 24 с. - Деп. в ВИНТИ №2891-77/78/.

27. Садыкова А.Ю., Аминова Р.М. Диаграммы линий ядерного магнитного изокранирования связей C - N и N - N // Теорет. и экспер. химия. - 1978. - Т.15, №4. - С.450-453.

28. Aminova R.M. Calculations of nuclear magnetic shielding in some molecules // Abstracts XXth Congress AMPERE. Tallinn. USSR. - 1978. - P.4403.

29. Аминова Р.М., Зуев М.Б., Морозова И.Д. Вклад локализованных молекулярных орбиталей в константу протонного магнитного экранирования молекул FX_3 // Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1979. - № 10. - С. 2190-2194.

30. Aminova R.M. Calculation of nuclear magnetic shielding in some molecules // "Magnetic Resonance and Related Phenomena". Proc. of the XX Congress AMPERE, Tallinn. 1978/ Ed. E.Kungla, E.Lippmaa, T.Saluvere. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg, New-York. - 1979. - P.482.

31. Aminova R.M. Calculation of nuclear magnetic resonance shielding in diatomic molecules with LCAO MO functions and gaussian expansion // Molec.Phys. - 1979. - V.37, N1. - P.319-323.

32. Aminova R.M., Zoroatskaya H.I., Samitov Yu.Yu. Calculation of nuclear magnetic shielding constants by the method of gauge-invariant atomic orbitals using gaussian expansions // J.Magn.Reson. - 1979. - V.33, N 3. - P.497-503.

33. Аминова Р.М., Исламов Р.Г. Вычисление протонного магнитного экранирования с использованием метода CNDO и локализованных молекулярных орбиталей // Современное состояние атомов и молекул, ч.1; Вильнюс: ВГУ. - 1979. - С.98.

34. Аминова Р.М., Садыкова А.Ю. К расчету констант ядерного магнитного экранирования различными квантовохимическими методами // Современные достижения ЯМР-спектроскопии высокого разрешения: Тез. докл. Всесоюз. конф. - 1979. - С.136.

35. Samitov Yu.Yu., Musina A.A., Aminova R.M., Pudovic M.A., Khayarov A.I., Medvedeva M.O. Stereochemistry of organophosphorus compounds: XVI-Configuration and conformations of 2-substituted 2-oxo(thio)-3-phenyl-5-methyl-1,3,2-oxazaphospholidines. Applications of 1H NMR Eu(dpm)₃-shifts and LCAO MO EHM calculations for stereochemical study. Modified Karplus type function for $^1J_{HN}$ in heteroatomic moieties // Organic Magnetic Resonance. - 1980. - V.13, N 3. - P.163-171.

36. Аминова Р.М., Садыкова А.Ю. Конформационный анализ молекул на основе диаграмм линий ядерного магнитного экранирования // У Всесоюз. симп. по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул: Тез. докл. - Алма-Ата, 1980. - С.90.

37. Садыкова А.Ю., Аминова Р.М. Диаграммы линий изоэкранирования связей O-O и O-N в применении к циклическим диперексиям // УП Всесоюз. конф. по химии органических пероксидов: Тез. докл. - Волгоград, 1980. - С.211.

38. Садыкова А.Ю., Аминова Р.М. Квантово-механический расчет магнитно-анизотропных параметров отдельных молекулярных фрагментов // Тез. докл. конф. молодых ученых по вопросам радиоспектроскопии, квантовой акустики, механики и прикладной математики. - Казань, 1980. - С.49-50.

39. Самитов Ю.Ю., Аминова Р.М., Садыкова А.Ю., Зябликова Т.А., Зуев М.Б. Конформационный анализ ряда фосфоринанов на основе квантовохимических расчетов электронного строения и протонных химических сдвигов // VI Симпоз. по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул: Тез. докл. - Вильнюс, 1982. - С.76.

40. Аминова Р.М., Зобова Н.И., Сагитова Р.Н. Исследование электронной и пространственной структуры ацилизоцианатов квантовохимическими методами // Докл. АН СССР. Сер. хим. - 1983. - Т.273, № 4. - С.877-879.

41. Аминова Р.М., Самитов Ю.Ю. Расчет протонных химических сдвигов в некоторых углеводородах и диаграммы линий изоэкранирования связей C-C и C-H // Теорет. и эксперим. химия. - 1983. - Т.19, № 2. - С.209-214.

42. Аминова Р.М., Аганов А.В., Самитов Ю.Ю. Изучение электронного и пространственного строения циклических сульфитов методами квантовой химии // XVI конф. по химии и технологии органических соединений серы и сернистых нефтей: Тез. докл. - Рига, 1984. - С.311-312.

43. Аминова Р.М. Вычисление магнитного экранирования ядер с ab initio волновыми функциями // Химическая физика. - 1984. - Т.3, № 9. - С.1240-1244.

44. Аганов А.В., Аминова Р.М., Арбузов Б.А. Конформации и электронное строение циклических сульфитов. Квантовохимические расчеты ab initio и приближении CNDO/2 // Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1984. - № 9. - С.2279-2284.

45. Аминова Р.М. Неэмпирический расчет параметров спектров ЯМР в жидкостях // Всесоюз. конф. по магнитному резонансу в конденсированных средах (Физические аспекты): Тез. докл. - Казань, 1984. - С.181.

46. Аминова Р.М. Неэмпирические расчеты констант магнитного экранирования ядер 1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{16}O // Докл. АН СССР. - 1984. - Т.279, № 3. - С.659-662.

47. Аминова Р.М., Зябликова Т.А., Зуев М.Б., Самитов Ю.Ю. Изучение пространственного строения производных фосфоринанов методами ЯМР и квантовой химии // Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1985. - № 6. - С.1296-1300.

48. Аминова Р.М., Зуев М.Б., Морозова И.Д. Изучение трансферальности вкладов ЛМО в константы магнитного экранирования протонов в молекулах URX_3 // Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1985. - № 10. - С.2255-2259.

49. Аминова Р.М., Самитов Ю.Ю. Диаграммы линий изоэкранирования связи C-N и неподеленных электронных пар азота и фосфора // Теорет. и эксперим. химия. - 1985. - Т.21, № 4. - С.460-465.

50. Аминова Р.М. Неэмпирические расчеты электронного строения шестичленных гетероциклов // Докл. АН СССР. - 1985. - Т.285, № 3. - С.627-629.

51. Аминова Р.М., Самитов Ю.Ю. Электронное строение и химические сдвиги производных шестичленных гетероциклов на основе ab initio расчетов // IX Всесоюз. совещ. по квантовой химии: Тез. докл. - Иваново, 1985. - С.104-105.

52. Арбузов Б.А., Аминова Р.М., Зобова Н.И., Сагитова Р.Н. Изучение электронной структуры и реакционной способности ацилизоцианатов // IX Всесоюз. совещ. по квантовой химии: Тез. докл. - Иваново, 1985. - С.162-163.

53. Аминова Р.М., Садыкова А.Ю. Магнитные свойства второго порядка молекул PH_3 , $P(CH_3)_3$ и диаграммы линий магнитного экранирования связей P-H и P-C // Теорет. и эксперим. химия. - 1986. - Т.22, № 4. - С.487-491.

54. Садыкова А.Ю., Аминова Р.М. Диаграммы линий ядерного магнитного экранирования связей O-O, O-N и магнитные свойства второго порядка молекулы H_2O_2 // Теорет. и эксперим. химия. - 1986. - Т.22, № 4. - С.482-487.

55. Сагитова Р.Н., Зобова Н.И., Аминова Р.М., Яркова Э.Г. Взаимодействие алкокси- и феноксианенов с ацилизоцианатами // Всесоюз. конф. "Химия неопределенных соединений": Тез. докл. - Казань, 1986. - С.123.

56. Аминова Р.М., Садикова А.Ю. Конформационный анализ молекул на основе диаграмм линий ядерного магнитного экранирования // У Всесоюзный симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул: Тез. докл. - Алма-Ата, 1980. - С.90.

57. Аминова Р.М., Садикова А.Ю., Зябликова Т.А., Зуев М.Б., Морозова И.Д., Ветлугина Л.Н. Электронное строение и протонные химические сдвиги некоторых производных фосфорина // УП Всесоюз. конф. по химии фосфорорганических соединений: Тез. докл. - Ленинград, 1982. - С. А 13.

58. Садикова А.Ю., Аминова Р.М. Использование аддитивной схемы при изучении магнитно-резонансных параметров // Всесоюз. конф. по магнитному резонансу в конденсированных средах (Физические аспекты): Тез. докл. - Казань, 1984. - С.180.

59. Аминова Р.М., Самитов Ю.Ю. О природе "аномальных" химических сдвигов в некоторых гетероциклах на основе неэмпирических расчетов и локализации // Теор. и экспер. химия. - 1987. - Т.23, № 2. - С.157-167.

60. Садикова А.Ю., Аминова Р.М., Латыпова А.С. Теоретические оценки магнитной восприимчивости макромолекул в аддитивном приближении // Высокомолекул. соед. - 1987. - Т.29, № 5. - С. 375-378.

61. Сагитова Р.М., Аминова Р.М., Зобова Н.И., Яркова Э.Г. К вопросу о влиянии конформационных особенностей и электронного строения ацилизоцианатов на характер взаимодействия с ненасыщенными реагентами // Тез. докл. УП Республ. конф. молодых ученых - химиков, Ч.П. Химическая физика и физическая химия. - Таллин, 1987. - С.88-89.

62. Нафикова А.А., Аминова Р.М., Мухаметов Ф.С., Еникеев К.М., Исмаев И.Э., Гайнуллина Р.Г. Стереохимия диастереомерных 1,3,2-замещенных оксафосфолан-3-олов на основе спектров ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{31}P // Журн. общей химии. - 1987. - Т.57, Вып.2. - С. 336-344.

63. Аминова Р.М., Аганов А.В. Новый подход к установлению взаимосвязи ЯМР спектральных параметров с конформацией молекул // IX Международная школа по магнитному резонансу: Тез. докл. - Новосибирск, 1987. - С.92.

64. Aminova R.M. Gauge-invariant atomic orbital calculations of intramolecular chemical shifts due to localized molecular fragments // WATOC' 87, World Congress 12-19 august 1987. Budapest Hungary / Book of Abstracts. - P. 53.

65. Samitov Yu.Yu., Aminova R.M. Magnetic properties of molecules in depending on the nature of N, O, P, S heteroatoms. Ab initio calculation and localization // First intern. confer. on heteroatom. chemistry: Abstracts. - Port Island, Kobe, Japan, 1987. - P.90.

66. Аминова Р.М., Закирова Г.К. Программа вычисления констант протонного магнитного экранирования и магнитной восприимчивости // Журн. структ. химии. - 1988. - Т.29, № 2. - С. 166-167.

67. Аминова Р.М., Аганов А.В., Закирова Г.К., Арбузов Б.А. Протонные химические сдвиги и пространственная структура семичленных 1,3,2-диокса-гетероциклов и их шестичленных гетероаналогов // Изв. АН СССР. Сер. хим. - 1988. - Т.3. - С.537-544.

68. Aminova R.M., Aganov A.V., Zakirova G.K. Calculation of substituent effects on proton chemical shifts in heterocycles by using simple basis set // Intern. sympos. on the electronic structure and properties of molecules and crystals, Croatia, Yugoslavia. - 1988. - P.104.

69. Закирова Г.К., Аминова Р.М. Изучение взаимосвязи магнитно-резонансных параметров с пространственным строением замещенных фосфорсодержащих гетероциклов на основе квантовохимических расчетов // Тез. докл. науч.-практич. конф. - Донецк, 1989. - С.49-50.

70. Закирова Г.К., Аминова Р.М. Квантовохимические расчеты магнитнорезонансных параметров в применении к конформационному анализу // Тез. докл. I Област. совещ. по физической и органической химии. - Ростов-на-Дону, 1989. - С.143.

71. Аминова Р.М., Закирова Г.К. Расчет стереохимических зависимостей констант спин-спинового взаимодействия с участием ядра ^{31}P // Тез. докл. III Всесоюз. конф. "Спектроскопия ЯМР тяжелых ядер элементоорганических соединений". - Иркутск, 1989. - С.51.

72. Аминова Р.М., Закирова Г.К. Расчет тензоров магнитного экранирования ядер атомов второго и третьего периода и магнитной восприимчивости с неэмпирическими волновыми функциями // Тез. докл. III Всесоюз. конф. "Спектроскопия ЯМР тяжелых ядер элементоорганических соединений". - Иркутск, 1989. - С.50.

73. Aminova R.M. Gauge-invariant atomic orbitals calculations of intramolecular chemical shifts due to localized molecular fragments // J. Molec. Structure (Theochem). - 1989. - V.183. - P.215-222.

74. Аминова Р.М., Аганов А.В., Закирова Г.К. Неэмпирические расчеты влияния молекулярных фрагментов на протонные химические сдвиги // Теор. и экспер. химия. - 1990. - Т.26, № 2. - С.149-157.

75. Аминова Р.М., Закирова Г.К. Расчеты магнитной восприимчивости молекул вариационным методом с неэмпирическими волновыми функциями. - Казань, 1990. - 37 с. - Деп. ОНИИТЭхим. 01.08.1990. № 571-хп90.

76. Аминова Р.М., Зобова Н.Н., Сагитова Р.Н. Некоторые вопросы строения изоцианатов. - Казань, 1990. - 35 с. - Деп. ОНИИТЭхим. 07.05.1990. №354-хп90.

77. Аминова Р.М., Закирова Г.К. Неэмпирические расчеты электронного строения и химические сдвиги фосфорсодержащих гетероциклов. - Казань, 1990. - 35 с. - Деп. ОНИИТЭхим. 01.08.1990. № 570-хп90.

78. Аминова Р.М., Садикова А.Ю., Аминов К.Л. Интегралы в теории магнитных свойств второго порядка. - Казань, 1990. - 20 с. - Деп. в ВИНТИ. № 934-В-90.

79. Aminova R.M., Zakirova G.K. Study of configurational isomerism of phosphorus containing heterocycles on base calculations proton chemical shifts // World Congress of theoretical organic chemists, University of Toronto, Toronto, Canada. - 1990. - P.AA-04.

Аминова

Сдано в набор 10.10.90 г. Подписано в печать 11.10.90 г.
Форм.бум. 60 x 84 1/16. Печ.л.2,2. Тираж 100. Заказ 713.
Бесплатно.

Лаборатория оперативной полиграфии КГУ
420008 Казань, Ленина, 4/5